

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/11114 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C25D 5/50**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07503

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. August 2000 (03.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 37 271.3 6. August 1999 (06.08.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **HILLE & MÜLLER GMBH & CO. [DE/DE]**; Am Trippelsberg 48, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **PFEIFENBRING, Karlfried [DE/DE]**; Swakopmunder Strasse 18b, 47249 Duisburg (DE). **STEINMANN, Hans-Günter [DE/DE]**; Otto-Hahn-Strasse 18, 40591 Düsseldorf (DE). **SCHMIDT, Ferdinand [DE/DE]**; Kammerathsfeldstrasse

**Veröffentlicht:**

- *Mit internationalem Recherchenbericht.*
- *Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING IMPROVED COLD ROLLED STRIP THAT IS CAPABLE OF BEING DEEP DRAWN OR IRONED, AND COLD ROLLED STRIP, PREFERABLY USED FOR PRODUCING CYLINDRICAL CONTAINERS AND, IN PARTICULAR, BATTERY CONTAINERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TIEFZIEH- ODER ABSTRECKZIEHFÄHIGEM, VEREDELTEM KALTBAND SOWIE KALTBAND, VORZUGSWEISE ZUR HERSTELLUNG VON ZYLINDRISCHEN BEHÄLTERN UND INSBESONDERE BATTERIEBEHÄLTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing improved cold rolled strip which is capable of being deep drawn or ironed and which has a carbon content of less than 0.5 wt. %. The invention also relates to a cold rolled strip that can be produced by such a method, preferably used for producing cylindrical containers and, in particular, battery containers by deep drawing or ironing. The strip that is cold rolled with a cold rolling degree ranging from 30 to 95 % is subjected to a thermal treatment in the annealing furnace and to a preferably galvanic coating of at least one of both strip surfaces. In order to obtain an isotropic steel strip which has a low level of texturing and which has a low tendency toward earing, the coating produced with one or multiple layers contains the elements nickel/ cobalt/ iron/ bismuth/ indium/ palladium/ gold/ tin or alloys thereof, whereby the thermal treatment is effected by an annealing, which is carried out before or after the coating process, in the continuously running strip annealing furnace at a temperature greater than the limit temperature to the austenite range ( $\gamma$  range).

**WO 01/11114 A1**

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von tiefzieh- oder abstreckziehfähigem, veredeltem Kaltband mit einem Kohlenstoffgehalt von unter 0,5 Gew.-%. Vorgeschlagen wird ferner ein durch ein solches Verfahren herstellbares Kaltband, vorzugsweise zur Herstellung von zylindrischen Behältern und insbesondere Batteriebehältern durch Tiefziehen oder Abstreckziehen. Das mit einem Kaltwalzgrad von 30 bis 95 % kaltgewalzte Band wird einer Wärmebehandlung im Glühofen sowie einer vorzugsweise galvanischen Beschichtung zumindest einer der beiden Bandoberflächen unterzogen. Zur Erzielung von texturarmem, isotropem Stahlband mit geringer Neigung zur Zipfelbildung enthält die ein- oder mehrfach erzeugte Beschichtung die Elemente Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen, wobei die Wärmebehandlung durch ein vor oder nach der Beschichtung durchgeführtes Glühen im kontinuierlich durchlaufenden Bandglühofen bei einer Temperatur oberhalb der Grenztemperatur zum Austenitgebiet ( $\gamma$ -Gebiet) erfolgt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Verfahren zur Herstellung von tiefzieh- oder abstreckziehfähigem, veredeltem Kaltband sowie Kaltband, vorzugsweise zur Herstellung von zylindrischen Behältern und insbesondere Batteriebehältern**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von tiefzieh- oder abstreckziehfähigem, veredeltem Kaltband mit einem Kohlenstoffgehalt von unter 0,5 Gew.-%, bei dem das mit einem Kaltwalzgrad von 30 bis 95% kaltgewalzte Band einer Wärmebehandlung im Glühofen sowie einer vorzugsweise galvanischen Beschichtung zumindest einer der beiden Bandoberflächen unterzogen wird. Die Erfindung betrifft ferner ein Kaltband, vorzugsweise zur Herstellung von zylindrischen Behältern und insbesondere Batteriebehältern durch Tiefziehen oder Abstreckziehen, bestehend aus einem mit einem Kaltwalzgrad von 30 bis 95% kaltgewalzten, einen Kohlenstoffgehalt von unter 0,5 Gew.-% aufweisenden Band sowie einer vorzugsweise galvanisch hergestellten Beschichtung auf zumindest einer der beiden Bandoberflächen. Die Erfindung betrifft schließlich eine Batteriehülse, gefertigt aus einem solchen Kaltband.

Aus der EP 0 809 307 A2 ist es bekannt, Kaltband mit galvanisch aufgetragenen Schichten aus Nickel oder Nickellegierungen zu versehen. Bestandteil der Verfahrensdurchführung ist ferner ein mehrfach aufeinanderfolgend durchgeföhrter Glühprozeß, bei dem das nickelbeschichtete Stahlband zunächst bei 640 °C, d. h. der Rekristallisationstemperatur des Stahles geglüht wird, sich anschließend ein weiterer Glühprozeß mit derselben Temperatur anschließt, bevor schließlich eine weitere Wärmebehandlung mit einer Ofentemperatur von 450 °C erfolgt. Folge der aufeinanderfolgend durchgeföhrten Glühvorgänge des Bandes ist eine

Veränderung der Anordnung und Gestalt der Gefügekörner. Angestrebt wird mit dem Verfahren nach EP 0 809 307 A2, durch entsprechende Auswahl der nickelhaltigen Galvanisierung zu erreichen, daß bei Verwendung des Bandes zum Tiefziehen oder Abstreckziehen von Batteriehülsen die härtere der beiden Bandoberflächen später die Innenseite der Batteriehülse bildet, wohingegen die ebenfalls mit einer Nickellegierung veredelte Bandoberfläche geringerer Härte später die Außenseite der Batteriehülse bildet.

In der DE 37 26 518 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von vernickeltem und kobaltiertem Kaltband beschrieben, welches einer thermischen Behandlung im Temperaturbereich zwischen 580 und 710 °C unterzogen wird. Das hierzu verwendete Kaltband mit einem Kohlenstoffgehalt mit bis zu 0,07 Gew.-% wird gebeizt, kaltgewalzt, anschließend galvanisch vernickelt und sodann bei einer Ofentemperatur zwischen 580 und 710 °C rekristallisationsgeglüht. Es schließt sich ein Nachwalzen bzw. Dressieren des veredelten Bandes an. Vorgeschlagen wird ferner, auf die elektrolytische Nickelschicht zusätzlich elektrolytisch eine Kobaltschicht aufzubringen, was sich günstig auf das Korrosionsverhalten des fertigen Kaltbandes auswirkt. Hingewiesen wird ferner auf die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit infolge des Kristallisationsglühens, wobei das Eindringen der Überzugsmetalle in das Grundmaterial des Stahlbandes durch Diffusion eine Tiefe zeigt, die das Mehrfache der Tiefe des Nickel-Kobalt-Überzuges beträgt.

In der EP 0 629 009 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung von zipfelarmem vernickeltem Kaltband mit besonders niedrigem Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,009 Gew.-% beschrieben. Für die Durchführung des Verfahrens und die Reihenfolge der einzelnen Verfahrensschritte werden verschiedene Alternativen angegeben. So wird beschrieben, das geglühte Stahlband nach der Vernickelung ein zweites Mal zu glühen, was jedoch zu einem aufwendigen Gesamtprozeß führt. Des Weiteren wird auch beschrieben, das Kaltband zunächst zu glühen und erst anschließend der galvanischen Vernickelung zu unterziehen, ohne daß sich hieran eine Diffusionsglühung anschließen würde. Für den kontinuierlichen Glühprozeß ist ein Temperaturbereich von 600°C bis 900°C angegeben sowie eine Glühdauer von 2 Minuten.

Der Erfindung liegt die A u f g a b e zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von tiefzieh- oder abstreckziehfähigem, veredeltem Kaltband mit einem Kohlenstoffgehalt von unter 0,5 Gew.-% zu schaffen, welches zu einem texturarmen, isotropen Stahlband mit geringer Neigung zur Zipfelbildung führt.

Zur L ö s u n g dieser Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs beschriebenen Art vorgeschlagen, daß die ein- oder mehrfach erzeugte Beschichtung die Elemente Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen enthält und daß die Wärmebehandlung durch ein vor oder nach der Beschichtung durchgeführtes Glühen im kontinuierlich durchlaufenden Bandglühofen bei einer Temperatur oberhalb der Grenztemperatur vom Zweiphasengebiet Ferrit/Austenit ( $\alpha/\gamma$ -Gebiet im System Eisen/Kohlenstoff) zum Austenitgebiet ( $\gamma$ -Gebiet im System Eisen/Kohlenstoff) erfolgt.

Infolge des Normalisierungsglühens mit zweimaliger Durchschreitung der Grenze zum  $\gamma$ -Gebiet wird der Stahl in einen feinkörnigen, gleichmäßigen Gefügezustand überführt. Alle durch etwaige vorangegangene Prozesse wie Warm- und Kaltumformung und etwaige Wärmebehandlungen bewirkten Gefüge- und Eigenschaftsänderungen werden durch das Normalisierungsglühen oberhalb der Grenztemperatur zum Austenitgebiet ( $\gamma$ -Gebiet) rückgängig gemacht. Es tritt daher eine weitgehende Umkörnung des Gefüges mit relativ kleiner Kornstruktur ein, was beim späteren Einsatz des Stahlbandes beim Tiefziehen oder Abstreckziehen z. B. von Batteriehülsen zu einer geringen Zipfeligkeit, ausgedrückt durch die planare Anisotropie  $\Delta r$ , führt. Die erzielte Korngröße mit globularem Korn ist auch für extreme Ziehgrade geeignet, wobei das sich einstellende feine Gefüge zu einer gleichmäßig glatten Oberfläche des fertigen Ziehteiles führt. Darüber hinaus verbessert das durch das normalisierende Glühen im Durchlaufofen erzeugte feinkörnige Gefüge die Korrosionsbeständigkeit des Ziehteiles aus veredeltem Kaltband. Ursächlich hierfür ist die deutlich verringerte Crackneigung in der galvanischen Schicht während des Tiefziehens bzw. Abstreckziehens aufgrund der geringen Korngröße des Substrats.

Die mit der zweimaligen Gefügeumwandlung verbundene Vergleichmäßigung der mechanischen Eigenschaften und eine völlige Änderung der Gefügetextur über Bandlänge und -breite kann auch zu einer Festigkeitserhöhung im Vergleich zu

rekristallisiertem Material führen. Dies ist vor allem bei mehrstufigen Zieh- und Abstreckziehoperationen vorteilhaft, die mit hoher Geschwindigkeit z. B. in schnellaufenden Pressen durchgeführt werden. Die Gefahr von Einschnürungen und Rissen, für die die Zugfestigkeit maßgeblich ist, wird verringert.

Das Normalisierungsglühen in einem kontinuierlich durchlaufenden Bandglühofen führt als Folge der verbesserten Festigkeit des galvanisierten Kaltbandes ferner zu einer besseren Maßhaltigkeit und Zipfelarmut des Tiefziehteiles, was besonders bei der Herstellung von Batteriehülsen oder ähnlichen rotationssymmetrischen Produkten von Bedeutung ist. Die für das erfindungsgemäße Normalisierungsglühen in einem kontinuierlich durchlaufenden Bandglühofen erforderliche Temperatur hängt vom Kohlenstoffgehalt des verwendeten Bandmaterials ab. Bei einem sogenannten entkohlten Stahl von max. 0,01 Gew.-% C ist eine Glühtemperatur von 950°C bis 1000°C des Glühgutes/-objektes bei einer Behandlungsdauer von maximal 10 Minuten anzustreben. Bei höheren Kohlenstoffanteilen von beispielsweise 0,3 Gew.-% beträgt die Glühtemperatur ca. 100 °C weniger, aber liegt immer noch im Austenitgebiet des Eisen-/Kohlenstoff-Systems.

Die erfindungsgemäße Beschichtung erfolgt vorzugsweise galvanisch, gegebenenfalls ist jedoch auch ein Vakuumbedampfen möglich. Mit beiden Verfahren sind sowohl Schichten des Bands, als auch Mehrlagenschichten möglich. Auch können die Beschichtungen auf beiden Seiten des Bandes unterschiedlich sein, um z. B. zur Verbesserung des Tiefziehverhaltens auf beiden Seiten unterschiedliche mechanische, tribologische und/oder elektrische Eigenschaften für das Ziehteil zu erzielen.

Wird die mit der Erfindung vorgeschlagene Beschichtung, welche die Elemente Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen enthält, vor dem Glühen durchgeführt, dann führt dies infolge der bei der Wärmebehandlung eintretenden und bis weit in das Material des Stahlbandes hineinreichenden Diffusion zu einer sehr guten Haftung der Beschichtung auf dem Bandmaterial. Bei der späteren Umformung durch Tiefziehen oder Abstreckziehen ist ein Abplatzen der Schichten ausgeschlossen. Durch das Normalisierungsglühen auf eine Temperatur im Austenitgebiet wird die auf dem

Bandmaterial abgeschiedene Beschichtung von einer amorphen Abscheidestruktur zu einer globularen Struktur umgewandelt, die sich durch eine bessere Verformbarkeit auszeichnet.

Um das Eindiffundieren der Beschichtung in das Grundmaterial des Stahlbandes mit entsprechender Eindringtiefe zu erzielen, muß die Beschichtung des Bandes vor dem Glühen erfolgen. In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens wird vorgeschlagen, daß eine erste Beschichtung des Bandes vor dem Glühen erfolgt, und daß nach dem Glühen eine weitere Beschichtung, welche die Elemente Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen enthält, auf das Band aufgebracht wird.

Zur weiteren Verbesserung des Tiefziehverhaltens sollte das Band nach dem Normalisierungsglühen zunächst eine Dressier-Walzstufe durchlaufen.

Die sich nach der Glühbehandlung und dem Nachwalzen anschließende weitere Beschichtung kann auch unter Verwendung eines galvanischen Bades erfolgen, welchem zwecks Steigerung der Härte und Sprödigkeit der erhaltenen Schicht organische Zusätze zugefügt werden. Dies führt beim späteren Ziehen oder Abstreckziehen einer aus dem erfindungsgemäßen Kaltband hergestellten Hülse zum Aufreißen der sehr spröden Beschichtung. Die mit der Beschichtung versehene Seite zeigt, sofern sie den beim Tiefziehen oder Abstreckziehen herrschenden starken Umformkräften ausgesetzt wird, einen besonders geringen elektrischen Kontaktwiderstand, was besonders bei der Herstellung von Batterien mit alkalischem Elektrolyten von Vorteil ist. Auf der Innenseite einer so hergestellten Batteriehülse ergeben sich im Vergleich zum Stand der Technik geringe Werte für den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen der Kathodensubstanz der Batterie und der Innenfläche der Batteriehülse.

Die Beifügung der genannten organischen Zusätze zum Elektrolytbad ist besonders dann von Vorteil, wenn die weitere Beschichtung mit Kobalt oder einer Kobaltlegierung erfolgt.

Ferner ist es möglich, in die organische Zusätze enthaltende Schicht zur Verbesserung der Leitfähigkeit zusätzlich elektrisch leitfähige Partikel einzubauen.

In die erste, also vor dem Glühen aufgebrachte Beschichtung können auch elektrisch leitende oder leitfähige Partikel aus z. B. Kohlenstoff, Ruß, Graphit,  $TaS_2$ ,  $TiS_2$  und/oder  $MoSi_2$  eingelagert werden. Mittels solcher Einlagerungen lässt sich bei einer späteren Verwendung des Kaltbandes zur Herstellung von Batteriehülsen deren elektrischer Übergangswiderstand verringern. Hierzu ist es ferner möglich, die Beschichtung mit einem leitfähigen Partikel wie z. B. Kohlenstoff, Ruß, Graphit,  $TaS_2$ ,  $TiS_2$  und/oder  $MoSi_2$  enthaltenden galvanischen Dispersionsüberzug zu versehen. Der Kohlenstoffgehalt des galvanischen Überzuges sollte 0,7 bis 15 Gew.-% betragen. Als in dem galvanischen Bad suspensierter Kohlenstoff kommen in erster Linie feinverteilte Partikel aus Kohlenstoff (Graphit oder Ruß) in Betracht. Vorzugsweise beträgt die Partikelgröße 0,5 bis 15  $\mu m$ .

Zur Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung des Kohlenstoffs in dem galvanischen Überzug sollte in dem galvanischen Bad während des Galvanisierungsprozesses eine gleichmäßige Strömung erzeugt werden. Vorzugsweise wird zur Erzielung der gleichmäßigen Strömung das galvanische Bad gleichmäßig umgewälzt. Als besonders geeignet hat sich eine erzwungene Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts von 6 bis 10m/s herausgestellt. Ferner kann das galvanische Bad suspensionsstabilisierende und/oder koagulationsmindernde Substanzen enthalten, um so eine gleichmäßige Verteilung der Partikel aus Kohlenstoff ohne örtliche oder zeitliche Konzentrationen zu erzielen.

Zur Lösung der oben angegebenen Aufgabe wird hinsichtlich des Kaltbandes mit den eingangs genannten Merkmalen vorgeschlagen, daß die Beschichtung die Elemente Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen enthält, und daß das Band in einem kontinuierlich durchlaufenden Bandglühofen wärmebehandelt bei einer Glühguttemperatur oberhalb der Grenztemperatur vom Zweiphasengebiet Ferrit/Austenit ( $\alpha/\gamma$ -Gebiet) zum Austenitgebiet ( $\gamma$ -Gebiet) ist.

Vorgeschlagen wird schließlich, daß das Kaltband über der ersten Beschichtung eine weitere Beschichtung aus den Elementen Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen enthält. Als galvanisch oder

durch Vakuumbedampfung aufgetragene Schichten kommen insbesondere in Betracht:

Cobalt, Nickel/Eisen, Nickel/Cobalt, Nickel/Cobalt/Eisen, Cobalt/Eisen, Nickel/Indium, Eisen/Indium, Nickel/Wismut, Palladium, Palladium/Nickel, Palladium/Eisen, Palladium/Cobalt, Palladium/Indium und Palladium/Wismut.

Die für das Normalisierungsglühen des erfindungsgemäßen Kaltbandes in einem kontinuierlich durchlaufenden Bandglühofen erforderliche Temperatur hängt vom Kohlenstoffgehalt des verwendeten Bandmaterials ab. Bei einem sogenannten entkohnten Stahl von max. 0,01 Gew.-% C ist eine Glühtemperatur von 950°C bis 1000°C des Glühgutes/-objektes bei einer Behandlungsdauer von maximal 10 Minuten anzustreben. Bei höheren Kohlenstoffanteilen von beispielsweise 0,3 Gew.-% beträgt die Glühtemperatur ca. 100 °C weniger, liegt aber immer noch im Austenitgebiet des Fe/C-Systems.

Im Anschluß an das Normalisierungsglühen kann eine weitere Beschichtung mit einer galvanisch aufgetragenen Schicht aus vorzugsweise Cobalt oder einer Cobaltlegierung erfolgen. Dem Elektrolytbad werden organische Substanzen zugesetzt. Infolge des während der galvanischen Beschichtung in dem Elektrolyten fließenden Stromes zerfallen die organischen Zusätze zu Abbauprodukten. Diese können dann mit anderen Inhaltsstoffen des Elektrolytbades, insbesondere Metallionen, reagieren. Die so gewonnenen Reaktionsprodukte werden gegebenenfalls zusammen mit anderen Abbauprodukten gemeinsam mit dem Cobalt bzw. der Cobaltlegierung auf dem Kaltband abgeschieden und bewirken eine deutliche Versprödung der Schicht. Im Falle schwefelhaltiger oder kohlenstoffhaltiger organischer Substanzen können diese Reaktionsprodukte beispielsweise Cobaltsulfide bzw. Cobaltkarbide sein.

Als organische Zusätze in dem Elektrolyten eignen sich die aus der galvanischen Vernickelung bekannten primären und sekundären Glanzmittel. Galvanische Niederschläge durch solche Zusätze führen zu einer sehr harten und zugleich spröden Beschichtung, wodurch das Material bei der späteren Umformung durch Tiefziehen oder Abstreckziehen zu starker Rißbildung neigt. Die Risse zeichnen

sich durch eine relativ gleichmäßige Struktur mit rautenförmiger Gestalt der einzelnen Rißplättchen aus.

Als geeignete Glanzzusätze haben sich z. B. 1,4 Butindiol, o-Benzoesäuresulfimid (Saccharin), Paratoluolsulfonamid sowie Mischungen dieser Substanzen herausgestellt. Die Führung des so mit Glanzzusätzen versehenen Elektrolyts erfolgt bei Ansatz eines überwiegend cobalthaltigen Elektrolytbades bei einer Elektrolytbad-Temperatur von 50 - 70 ° C und einer Stromdichte von 6 - 15 A/dm<sup>2</sup>. Der ph-Wert des Elektrolytbades sollte vorzugsweise auf 4,0 eingestellt werden.

Als Beispiele werden nachfolgend fünf im Rahmen der Erfindung geeignete Stahlanalysen für das verwendete Grundmaterial mit einer Dicke von 0,1 bis 1 mm angegeben:

### **1. Unlegierter, kohlenstoffärmer Stahl**

Kohlenstoff	0,010 - 0,100%
Mangan	0,140 - 0,345 %
Silizium	max. 0,06%
Phosphor	max. 0,025%
Schwefel	max. 0,030%
Aluminium	0,02 - 0,08%
Stickstoff	max. 0,0080%
Kupfer	max. 0,10%
Chrom	max. 0,10%
Nickel	max. 0,10%
Bor	max. 0,006%
Titan	max. 0,015%
Rest:	Eisen

### **2. Entkohler Stahl (IF-Stahl)**

Kohlenstoff	max. 0,010%
Mangan	0,10 - 0,25%

Silizium	max. 0,15%
Phosphor	max. 0,020%
Schwefel	max. 0,020%
Aluminium	0,015 - 0,060%
Stickstoff	max. 0,004%
Kupfer	max. 0,08%
Chrom	max. 0,06%
Nickel	max. 0,10%
Titan	0,02 - 0,10%
Niob	max. 0,10%
Rest:	Eisen

### **3. Niedriggekohilter Stahl**

Kohlenstoff	0,010 - 0,020%
Mangan	0,50 - 0,70%
Silizium	max. 0,06%
Phosphor	max. 0,025%
Schwefel	max. 0,020%
Aluminium	0,02 - 0,08%
Stickstoff	max. 0,009%
Kupfer	max. 0,12%
Chrom	max. 0,06%
Nickel	max. 0,10%

Rest:	Eisen
-------	-------

### **4. Mikrolegierter Stahl**

Kohlenstoff	max. 0,10%
Mangan	max. 1,65%
Silizium	max. 0,50%
Phosphor	max. 0,12%
Schwefel	max. 0,030%

Aluminium	mind. 0,015
Niob	max. 0,09%
Titan	max. 0,22%
Vanadin	max. 0,25%

Rest: Eisen

### **5. Hochfester, mikrolegierter Stahl**

Kohlenstoff	max. 0,25%
Mangan	max. 1,65%
Silizium	max. 0,60%
Aluminium	min. 0,02%
Phosphor	max. 0,025%
Schwefel	max. 0,035%
Vanadium	min. 0,03%
Niob	min. 0,03%
Molybdän	min. 0,20%

Rest: Eisen

(die %-Werte beziehen sich jeweils auf Gew.-%)

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von tiefzieh- oder abstreckziehfähigem, veredeltem Kaltband mit einem Kohlenstoffgehalt von unter 0,5 Gew.-%, bei dem das mit einem Kaltwalzgrad von 30 bis 95% kaltgewalzte Band einer Wärmebehandlung im Glühofen sowie einer vorzugsweise galvanischen Beschichtung zumindest einer der beiden Bandoberflächen unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die ein- oder mehrfach erzeugte Beschichtung die Elemente Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen enthält, und daß die Wärmebehandlung durch ein vor oder nach der Beschichtung durchgeführtes Glühen im kontinuierlich durchlaufenden Bandglühofen bei einer Temperatur oberhalb der Grenztemperatur vom Zweiphasengebiet Ferrit/Austenit ( $\alpha/\gamma$ -Gebiet im System Eisen/Kohlenstoff) zum Austenitgebiet ( $\gamma$ -Gebiet im System Eisen/Kohlenstoff) erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des Bandes vor dem Glühen erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Beschichtung des Bandes vor dem Glühen erfolgt und daß nach dem Glühen eine weitere Beschichtung, welche die Elemente Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen enthält, auf das Band aufgebracht wird, vorzugsweise durch Galvanisieren.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Glühen eine zusätzliche Beschichtung des Bandes unter Verwendung von die Sprödigkeit der Beschichtung erhöhender organischer Zusätze erfolgt, wobei Abbauprodukte dieser organischen Substanzen, die Bestandteil des Elektrolytbades sind, und/oder Reaktionsprodukte von organischen Substanzen, die Bestandteile des Elektrolytbades sind, in die Schicht mit eingebaut werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Elektrolytzusätze, deren Abbauprodukte und/oder Reaktionsprodukte aus

Reaktionen dieser Abbauprodukte mit anderen Badbestandteilen in die Beschichtung eingebaut werden, Glanzzusätze (sogenannte primäre oder sekundäre Glanzmittel) sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in die Beschichtung leitfähige Partikel aus z. B. Kohlenstoff, Ruß, Graphit,  $TaS_2$ ,  $TiS_2$  und/oder  $MoSi_2$  eingelagert werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit einem leitfähigen Partikel wie z. B. Kohlenstoff, Ruß, Graphit,  $TaS_2$ ,  $TiS_2$  und/oder  $MoSi_2$  enthaltenden galvanischen Dispersionsüberzug versehen wird.
8. Kaltband, vorzugsweise zur Herstellung von zylindrischen Behältern und insbesondere Batteriebehältern durch Tiefziehen oder Abstreckziehen, bestehend aus einem mit einem Kaltwalzgrad von 30 bis 95% kaltgewalzten, einen Kohlenstoffgehalt von unter 0,5 Gew.-% aufweisenden Band sowie einer vorzugsweise galvanisch hergestellten Beschichtung auf zumindest einer der beiden Bandoberflächen,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Beschichtung die Elemente Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen enthält und daß das Band in einem kontinuierlich durchlaufenden Bandglühofen bei einer Glühguttemperatur oberhalb der Grenztemperatur vom Zweiphasengebiet Ferrit/Austenit ( $\alpha/\gamma$ -Gebiet) zum Austenitgebiet ( $\gamma$ -Gebiet) wärmebehandelt ist.
9. Kaltband nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß dieses über der Beschichtung mindestens eine weitere Beschichtung aus den Elementen Nickel/ Cobalt/ Eisen/ Wismut/ Indium/ Palladium/ Gold/ Zinn oder deren Legierungen enthält.
10. Kaltband nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß in die Beschichtung leitfähige Partikel aus z. B. Kohlenstoff, Ruß, Graphit,  $TaS_2$ ,  $TiS_2$  und/oder  $MoSi_2$  eingelagert sind.

11. Kaltband nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit einem leitfähige Partikel wie z. B. Kohlenstoff, Ruß, Graphit,  $TaS_2$ ,  $TiS_2$  und/oder  $MoSi_2$  enthaltenden galvanischen Dispersionsüberzug versehen ist.
12. Kaltband nach einem der Ansprüche 8 bis 11, gekennzeichnet durch die folgende Zusammensetzung des Stahlbandes außer Fe (in Gew.-%):

C	max. 0,3%
Mn	0,1 bis 2%
Si	max. 1,0 %
P	max. 0,25%
S	max. 0,06%
Al	min. 0,015%
N	max. 0,01%
13. Batteriehülse, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus einem Kaltband nach einem der Ansprüche 8 bis 12 durch Umformen, insbesondere Tief- oder Abstreckziehen, gefertigt ist.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/07503

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C25D5/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197846 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1978-83415A XP002156088 & JP 53 039374 B (SUWA SEIKOSHA KK), 20. Oktober 1978 (1978-10-20) Zusammenfassung ----	1-3, 8, 9, 13
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199121 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M14, AN 1991-154014 XP002156089 & JP 03 090592 A (KAWASAKI STEEL CORP), 16. April 1991 (1991-04-16) Zusammenfassung ----	1-3, 8, 9 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- <sup>A</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- <sup>E</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- <sup>L</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- <sup>O</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- <sup>P</sup> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- <sup>T</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- <sup>X</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- <sup>Y</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- <sup>&</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. Dezember 2000

05/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Anna, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07503

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 402 514 A (HILLE & MUELLER) 19. Dezember 1990 (1990-12-19) Beispiele 1,2 -----	1-13

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/07503

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 53039374 B	20-10-1978	KEINE	
JP 3090592 A	16-04-1991	KEINE	
EP 0402514 A	19-12-1990	AT 100969 T DE 58906839 D	15-02-1994 10-03-1994

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07503

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25D5/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 197846            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class L03, AN 1978-83415A            XP002156088            &amp; JP 53 039374 B (SUWA SEIKOSHA KK),            20 October 1978 (1978-10-20)            abstract</p> <p>---</p>	1-3,8,9, 13
X	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 199121            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class M14, AN 1991-154014            XP002156089            &amp; JP 03 090592 A (KAWASAKI STEEL CORP),            16 April 1991 (1991-04-16)            abstract</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-3,8,9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2000

Date of mailing of the international search report

05/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Anna, P

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**Final Application No  
PCT/EP 00/07503**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 402 514 A (HILLE & MUELLER) 19 December 1990 (1990-12-19) examples 1,2 -----	1-13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07503

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 53039374 B	20-10-1978	NONE	
JP 3090592 A	16-04-1991	NONE	
EP 0402514 A	19-12-1990	AT 100969 T DE 58906839 D	15-02-1994 10-03-1994

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**